UEBER DIE EINWIRKUNG

VON

NATRIUMÆTHYLAT

AUF

CITRACON-, MESACON- UND ITACONSÄUREÆTHYLESTER.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWUERDE

VERFASST UND DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÆT

DER

KŒNIGL. JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÆT WUERZBURG

VORGELEGT VON

KARL GROSNER

AUS

VÁG-UJHELY (UNGARN).

BREMEN.

DRUCK VON H. M. HAUSCHILD.

1885.

An dieser Stelle erlaube ich mir meinem hochverehrten Lehrer, dem Herrn Professor Dr. **Johannes Wislicenus**, für die mir bei vorliegender Arbeit stets in reichstem Maasse gewährte Unterstützung meinen tiefgefühlten Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549806_0223

Die Tatsache, dass Kohlenwasserstoffe, bei denen mehrwertige Bindungen zwischen den einzelnen Kohlenstoffatomen vorkommen, im Stande sind, unter Aufhebung dieser Bindungen Atome oder Atomgruppen aufzunehmen, ist durch zahlreiche Versuche bewiesen worden. Ebenso wie die ungesättigten Kohlenwasserstoffe verhalten sich auch deren Derivate: Alkohole und Säuren, welche demnach sämmtlich mehr oder minder das Bestreben haben, in gesättigte Verbindungen überzugehen.

Th. Purdie (Inaug. Diss. Würzbg. 1881) beschäftigte sich mit der Einwirkung von Natriumalkylaten auf Ester der isomeren Maleïn- und Fumarsäure. Während der Versuch bei Maleïnsäureester von keinem befriedigenden Erfolge begleitet war, fand bei der Einwirkung von Natriumaethylat auf Fumarsäureester eine Addition entsprechend der Gleichung:

$$\begin{matrix} CH.COO.C_2H_5 \\ \| \\ CH.COO.C_2H_5 \end{matrix} + NaOC_2H_5 =$$

$$= \begin{matrix} CH.(OC_2H_5).COO.C_2H_5 \\ | \\ CHNa.COO.C_2H_5 \end{matrix}$$

statt.

Purdie führte ursprünglich seine Versuche unter gleichzeitiger Einwirkung von Jodalkylen durch, fand jedoch, dass das Alkyljodür keinerlei Anteil an der Reaktion nimmt, und lediglich eine Addition nach dem oben angeführten Schema stattfindet.

Wie seine weiteren Versuche ergeben, bildet sich hier eine Säure von der Formel:

$$\begin{array}{l} CH(O.C_2H_5)COOH \\ | \\ CH_2.COOH \end{array}$$

also eine Aethoxybernsteinsäure, und nicht etwa eine Aethyläpfelsäure:

$$\begin{array}{l} CH(C_2H_5).COOH \\ | \\ CH.(OH)COOH \end{array}$$

denn die genannte Säure liefert beim Behandeln mit Jodwasserstoffsäure, Bernsteinsäure, wogegen aus der letzteren Aethylbernsteinsäure resultiren müsste.

Aus dem Angeführten liess sich entnehmen, dass die analoge Reaktion sich auch bei höheren Homologen der Fumar- und Maleïnsäure, also bei den isomeren Brenzcitronsäuren werde durchführen lassen. Bei den, auf Veranlassung des Herrn Professor Wislicenus, von mir vorgenommenen Versuchen ergab sich in der Tat eine volle Bestätigung dieser Vermutung. Es verläuft die Addition in vollständig analoger Weise, wenngleich die Reaktionsprodukte der Citraconsäure einerseits, und die der Mesacon- und Itaconsäure anderseits einen wesentlich verschiedenen Charakter zeigen.

Betrachtet man die heute für die drei genannten Säuren angenommenen Formeln, so ergiebt sich, dass bei der Anlagerung der Alkoholgruppe eine Reihe isomerer Körper entstehen können. Für Citracon- und Mesaconsäure nimmt man die Struktur:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ C.COOH \\ \| \\ CH.COOH \end{array}$$

an; die Anlagerung könnte hier entweder nach:

$$1)\ \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ O.C_2H_5—C.COOH \\ | \\ H\ \ CH.COOH \end{array} \quad \text{oder nach 2)} \quad \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ H.C.COOH \\ | \\ O.C_2H_5—CH.COOH \end{array}$$

verlaufen.

Für Itaconsäure

$$\begin{array}{l} CH_2 \\ \| \\ C.COOH \\ | \\ CH_2COOH \end{array}$$

gestaltet sich die mögliche Addition entweder nach:

$$\begin{array}{l} H.CH_2 \\ | \\ 3)\ O.C_2H_5—C.COOH \\ | \\ CH_2.COOH \end{array} \quad \text{oder nach} \quad \begin{array}{l} O.C_2H_5—CH_2 \\ | \\ 4)\ H.C.COOH \\ | \\ CH_2COOH \end{array}$$

Wie ersichtlich, ist die Säure 1 identisch mit der Säure 3, woraus folgt, dass es möglich ist, dass sich aus zwei Säuren verschiedener Konstitution ein und dasselbe Anlagerungsprodukt bilden könnte. In der Tat geben — wie in der Folge dargetan wird — Itacon- und Mesaconsäure identische Anlagerungsprodukte. Jedoch dürfte diese Tatsache weniger aus obigem Isomerienverhältniss resultiren, sondern vielleicht noch immer eine viel näher liegende Erklärung darin finden, dass nicht, wie bisher angenommen, Citracon- und Mesaconsäure blos physikalische Isomere sind, sondern vielleicht Mesacon- und Itaconsäure die gleiche Strukturformel haben. Ein Beweis für diese Vermutung liegt allerdings bisher nicht vor, und es wird daher zunächst geraten sein, für sämmtliche zu beschreibenden Reaktionsprodukte die Formel

$$C_3H_4(O.C_2H_5Na)\ (COOC_2H_5)_2$$

zu gebrauchen.

Im Folgenden schreite ich zur ausführlichen Besprechung der diesbezüglich durchgeführten Versuche, sowie deren Resultate, mit vorangehender Berücksichtigung der Darstellung der Brenzcitronsäuren, sowie deren Aethylester, da die dabei angewandten Metoden nicht unwesentliche Modificationen der bekannten Verfahren enthalten.

Zur Uebersicht teile ich die Besprechung ein in: 1. Darstellung von Citracon-, Itacon- und Mesaconsäure, sowie der Aethylester dieser drei Säuren. 2. Anlagerung von

Natriumäthylat a) an Citraconsäureester, b) an Mesacon- und c) an Itaconsäureester, und Darstellung der Derivate der Anlagerungsprodukte.

I. Darstellung von Citracon-, Itacon- und Mesaconsäure.

Zur Darstellung einer grösseren Menge von Citraconsäure wurde ähnlich der von O. Strecker (Inaug. Diss. Würzbg. 1882) angegebenen Metode verfahren, jedoch an Stelle einer fractionirten eine durchgehende Destillation der Citronensäure durchgeführt, da, wie es sich herausstellt, eine solche, Citraconsäure in weitaus überwiegender Menge liefert.

Zu diesem Zwecke wurden 4 Kilogramm Citronensäure aus einer eisernen Retorte in Portionen von je 300 gr in der Weise destillirt, dass Anfangs eine hohe, später beim Auftreten dicker, weisser, sich nicht condensirender Nebel eine niedrigere, und schliesslich bei spärlicherem Auftreten der genannten Nebel wieder eine höhere Temperatur eingehalten wurde. Hiebei ist zu erwähnen, dass sich bei Einhaltung hoher Temperaturen während der Destillation sehr wenig Itaconsäure bildet, hingegen Citraconsäureanhydrid in grösserer Menge entsteht. Bei Einhaltung möglichst niedriger Temperaturen wiegt die Itaconsäure im Destillate vor, wodurch die Annahme nicht ungerechtfertigt erscheint, dass sich aus zunächst entstandener Aconitsäure primär Itaconsäure bildet, welche bei Steigerung der Temperatur zu grösstem Teile sich zu Citraconsäure umlagert. Erwiesen ist es, dass Itaconsäure beim Erhitzen auf 150° für sich in Citraconsäureanhydrid übergeht.

Das gesammte Destillat wurde in gemeinsamer Vorlage aufgefangen; da es sich hierbei nicht um eine Bestimmung der Zersetzungsprodukte (Wasser, Aceton, Essigsäure) handelt, so genügt einfache Luftkühlung. Anfangs

sammelt sich in der Vorlage eine wässerige Schichte, hauptsächlich Wasser und Aceton, später eine schwerere, ölige, aus Citracon- und Itaconsäureanhydrid bestehende an, welche beide Schichten sich innerhalb kurzer Zeit zu einer homogenen vereinigten, d. h. die unlöslichen Anhydride gehen unter Wasseraufnahme in die löslichen Hydrate über. Das wässerige Destillat betrug 83 % der angewandten Citronensäure, der kohlige Rückstand in der Retorte 8 %, somit die als nicht condensirt entwichenen Dämpfe 9 %.

Das Destillat enthält nun ausser Citracon- und Itaconsäure noch bedeutende Mengen von Aceton und Wasser, welche zweckmässig vor der Trennung der beiden Säuren, die im Vacuum bewerkstelligt wird, durch Abdestilliren entfernt werden.

Die Destillation im Vacuum erfolgt nunmehr nach dem von Strecker angegebenen Verfahren. Zur Gewinnung der Citraconsäure wurde das von Wasser möglichst befreite ölige Product der trockenen Destillation in kleineren Portionen bei einer Temperatur des Oelbades von 122—28° und einem Drucke von 20 mm unterzogen, wobei das Citraconsäureanhydrid mit einem Siedepunkte von 110° überging. Der theerige Rückstand enthielt kaum nennenswerte Mengen von Itaconsäure.

Das Citraconsäureanhydrid wurde mit der berechneten Menge Wasser (auf 100 Theile Anhydrid 17 Theile Wasser) versetzt und krystallisiren gelassen. Die Ausbeute der bei 80° schmelzenden Säure betrug 16,5 % der berechneten Menge.

Ein Teil des Citraconsäureanhydrids wurde nach dem Gottlieb'schen Verfahren in Mesaconsäure verwandelt. Ersteres wurde zu diesem Behufe mit der dreifachen Menge verdünnter Salpetersäure (D=1,074) bis zur Gelbfärbung gekocht, wonach sich beim Erkalten die schwer lösliche Mesaconsäure in weissen Krystallen abschied. Die erhaltene Menge Mesaconsäure war dem Gewichte des angewandten Citraconsäureanhydrids gleich, während der

Angabe Fittig's entsprechend die Ausbeute nur etwa 50 % betragen soll.

Im Laufe der Versuche handelte es sich darum, eine bedeutendere Menge Itaconsäure darzustellen. Um die Bedingung möglichst niedriger Zersetzungstemperatur einzuhalten, wurde die Citronensäure in kleinen Portionen in gläsernen Kolben bei möglichst geringer Hitze abdestillirt, das Destillat sodann sammt dem Vorlauf im Vacuum zunächst von Citraconsäure und Wasser durch Rectification befreit, und der Rückstand, der seiner Hauptmenge nach Itaconsäure war, durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Wasser und Kochen mit Thierkohle gereinigt. Die reine Säure zeigt den F. P. = 161 °. Die Ausbeute erreichte hier aber bei Weitem nicht das von Strecker angegebene Maximum.

Darstellung der Ester.

Zur Darstellung des Citracon- und Mesaconsäureesters eignet sich am besten das von Petri (Berl. Ber. Bd. XIV. S. 2541) angegebene Verfahren. Die Darstellungsweise für die Ester dieser beiden Säuren ist die gleiche: 400 gr Citraconsäure, respective Mesaconsäure, wurden in Portionen von je 100 gr in der dreifachen Menge absoluten Alkohols gelöst und trockenes Salzsäuregas bis zur Uebersättigung eingeleitet. Während dieser Operation wurde die alkoholische Citraconsäurelösung auf dem Wasserbade gelinde erwärmt, während dies bei der Mesaconsäurelösung nicht nötig war, da hier die Reaktion stürmisch unter grosser Erwärmung erfolgt. Es wurde nun 24 Stunden lang an der Kälte stehen gelassen, sodann durch Erwärmen Salzsäure und gebildetes Chloräthyl, sowie der überschüssige Alkohol abdestillirt.

Petri reinigt die Ester durch Ausschütteln mit Aether. Ich zog es vor, dieselben mit Wasser zu scheiden und zu waschen, sodann das Waschwasser, welches bedeutende Mengen des Esters suspendirt enthält, mit Aether zu extrahiren. Die Ester wurden über geglühter Pott-

asche getrocknet und durch Destillation gereinigt. Der Ester der Citraconsäure siedet bei 222 °, der der Mesaconsäure bei 219 °. Die Ausbeute an ersterem betrug 57, an letzterem 84 % der berechneten Quantitäten. Beide waren chlorfrei.

Was die Darstellung des Itaconsäureaethylesters anbelangt, so hat Swart (Jahr. Ber. f. Fortschritte d. Ch. 1872 pag. 72) festgestellt, dass bei der Aetherificirung der Itaconsäure in alkoholischer Lösung durch Salzsäuregas, sich der Hauptmenge nach Mesaconsäureester bildet, und nur geringe Mengen Itaconsäureester entstehen, welche Erscheinung, in der leichten Ueberführbarkeit der Itaconsäure in Mesaconsäure, ihre Erklärung findet. O. Strecker glaubt blos an die Bildung geringer Mengen Mesaconsäureester. Thatsache ist es, dass ein stets constant zwischen 227—28 ° siedendes Gemenge beider entsteht, welches sich nicht weiter trennen lässt.

Da es bei nachfolgenden Versuchen auf vollständig reines Ausgangsmaterial ankam, so wurde der Itaconsäureaethylester, durch Umsetzen von Itaconsaurem Silber mit Jodäthyl dargestellt, der Ester mit Aether extrahirt, getrocknet und destillirt. S. P. = 230 °. Die Ausbeute war quantitativ. Er polimerisirt sich bei längerem Stehen.

II. Anlagerung von Natriumaethylat.

A. An Citraconsäureaethylester.

Die Anlagerung wurde zunächst an 80 gr des Esters in der folgenden Weise durchgeführt: Die dazu berechnete Menge von 10 gr Natrium (auf 1 Mol. Ester 1. Mol. $NaOC_2H_5$) auf 60 gr absoluten Aethylalkohol einwirken gelassen, und nach dem Erkalten mit der obigen Menge Ester gemischt. Sofort trat unter Erwärmung die Reaction ein, wobei sich das Ingredienzgemisch dunkelbraun färbte, jedoch seine flüssige Beschaffenheit nicht änderte. Mehrstündiges Kochen am Rückflusskühler beendete die

Reaction. Nunmehr wurde der Alkohol abgedampft, und die entstandene Natriumverbindung mit Salzsäure zersetzt. Da sich der so erhaltene Ester wahrscheinlich $C_3H_5(O.C_2H_5)(COOC_2H_5)_2$ mit Wasser nicht gut scheiden liess, wurde derselbe durch Natriumhydrat verseift, und das so erhaltene Natriumsalz durch Kupfersulfat in das unlösliche Kupfersalz umgesetzt, dasselbe fein geschlämmt, in Wasser suspendirt, und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Die Lösung der freien Säure wurde vom Schwefelkupfer abfiltrirt, und mit Aether ausgeschüttelt, die Säure dann mehrmals aus Aether und Wasser umkrystallisirt. Sie zeigte jodoch so keinen konstanten Schmelzpunkt, und erwies sich als stark mit Citraconsäure verunreinigt, woraus sich schliessen lässt, dass ein Theil des Natriumaethylates, oder vielleicht das aus demselben durch geringe Mengen Wasser gebildete Natriumhydrat successive verseifend auf den Citraconsäureester gewirkt hatte, und so die Anlagerung bei einem Teile verhinderte, eine Annahme, der auch Purdie (Jnaug. Diss. p. 12) auf Grund seiner Resultate beipflichtet.

Es wurde daher bei weiteren Operationen, sowol der Natriumaethylatüberschuss, als auch Anwesenheit von Feuchtigkeit ausgeschlossen. Die Reactionsmasse wurde nach zwölfstündigem Kochen am Rückflusskühler, vom Alkohol durch Abdunsten befreit mit Salzsäure neutralisirt, und der abgeschiedene Ester mit Wasser gewaschen, das Waschwasser, das noch bedeutende Mengen suspendirt enthält, mit Aether extrahirt, letzterer abgedunstet, und der Ester getrocknet. Ein Teil desselben wurde durch fractionirte Destillation gereinigt, wobei die Hauptmenge zwischen 230—40 ° überging. Hierbei war es nicht zu vermeiden, dass sich Anfangs ein Teil desselben unter Abscheidung der angelagerten Alkoholgruppe in Citraconsäureester rückverwandelte. Erst nach wiederholtem Umfractioniren gelang es, einen Körper vom konstanten Siedepunkt von 237 ° zu erhalten. Derselbe stellt eine wasserhelle Flüssigkeit dar, und ergaben seine Analysen:

I. In 0,1546 gr an:

CO_2 = 0,3233 gr; C = 57,1 %
H_2O = 0,1200 „ H = 8,6 %

II. In 0,1016 gr obiger an:

CO_2 = 0,2113 gr; C = 57,01 %
H_2O = 0,0795 „ H = 8,62 %

Berechnet wurde für $C_{11}H_{20}O_5$:

C_{11}	= 132;	58,89 %
H_{20}	= 20;	8,62 %
O_5	= 80;	34,49 %
	232;	100,00 %

daraus folgt, dass der erhaltene Ester der Formel

$$\begin{matrix} CH_3 \\ O.C_2H_5 \end{matrix} > C_2H_2 < \begin{matrix} COO.C_2H_5 \\ COO.C_2H_5 \end{matrix}$$

entspricht, also in der Tat ein Aethoxymethylbernsteinsäureaethylester respective Aethoxybrenzweinsäureaethylester ist.

Da bei der Darstellung des reinen Esters ein grosser Teil durch die Destillation zersetzt wird, ist es vorteilhafter denselben behufs Gewinnung der Aethoxymethylbernsteinsäure in ungereinigtem Zustande zu verseifen. Zur Verseifung wurde in einem Falle Natriumhydrat, in einem anderen direkt Bariumhydrat verwendet, da, wie es sich im Verlaufe der Versuche zeigt, die Bariumsalze zur Trennung von den geringen Mengen der verunreinigenden Citraconsäure vorzüglich geeignet sind.

1. 70 gr des Aethoxymethylbernsteinsäureaethylesters, in dem Zustande, in welchem derselbe nach den Scheidung mit Wasser erhalten wurde, mit 40 gr. Natriumhydrat die in 20 gr Wasser gelöst wurden versetzt. Da die Mischung des Esters mit dem wässrigen Natriumhydrat nicht ohne weiteres erfolgt, wurde Alkohol so lange zugesetzt, bis die Flüssigkeit eben homogen erschien, worauf die Reaction beim Schütteln stürmisch verläuft. Zur Vollendung der Verseifung wurde längere Zeit am Rückflusskühler gekocht, die erkaltete Lösung des erhaltenen Natriumsalzes einigemale mit Aether aus-

geschüttelt, und schliesslich abgedampft. Das zurückbleibende Natriumsalz wurde durch Salzsäure zerlegt, und die freie Säure mit Aether ausgeschüttelt. Da letztere in Wasser ausserordentlich leicht löslich ist, muss das Ausschütteln sehr oft mit neuen Aethermengen wiederholt werden. Wie die Analyse der aus Wasser umkrystillirten Säure nunmehr ergab, war dieselbe noch nicht ganz rein, sondern enthielt ohne Zweifel noch immer geringe Mengen an Citraconsäure. Mit Erfolg wurde die verschiedene Löslichkeit der Bariumsalze dieser beiden Säuren zu deren Trennung verwendet. Während nämlich das Bariumsalz der Citraconsäure in Wasser ziemlich schwer löslich ist, ist jenes der Aethoxymethylbernsteinsäure ausserordentlich leicht löslich, und ist in diesem Sinne eine scharfe Trennung beider ermöglicht.

Zur Durchführung derselben wurde die Säure mit kohlensaurem Barium bis zur Neutralisation digerirt, abfiltrirt, und das Filtrat erkalten gelassen, von dem sich ausscheidenden Citraconsauren Barium abfiltrirt, auf ein kleineres Volumen eingedampft, und obige Operation mehreremale wiederholt.

Nach mehrmaligem Umkrystalisiren zeigt sich letzteres als ein undeutlich krystallinisches, weisses Pulver, in welchem kein Krystallwasser nachgewiesen werden konnte. Bei 100 ° getrocknet ergaben die Analysen desselben:

I. In 0,2805 gr. der Substanz gefunden:

$$\left.\begin{array}{r} CO_2 = 0{,}2036 \text{ gr.;} \\ \text{an } CO_3Ba \text{ gebunden: } 0{,}406 \text{ „} \end{array}\right\} C = 27{,}18\ \%$$

$$H_2O = 0{,}0745 \text{ „ } H = 3{,}01\ \%$$

$$\left.\begin{array}{r} CO^3Ba = 0{,}1820 \text{ gr.;} \\ \text{als } SO_4Ba = 0{,}2075 \text{ „} \end{array}\right\} Ba = \left\{\begin{array}{l} 44{,}20\% \\ 44{,}28\% \end{array}\right.$$

II. In 0,2550 gr. obiger gefunden:

$$\left.\begin{array}{r} \text{an } CO_2 = 0{,}1786 \text{ gr.;} \\ \text{an } CO_3Ba \text{ gebunden: } 0{,}0370 \text{ „} \end{array}\right\} C = 26{,}80\ \%$$

$$H_2O = 0{,}0710 \text{ „ } H, = 3{,}11\ \%$$

Bariumgehalt nicht bestimmt.

III. In 0,3076 gr obiger gefunden:
an $CO_3Ba = 0{,}1953$ gr.; $Ba = 44{,}10$ %

Die Berechnung für

$$C_3H_5\,(OC_2H_5) < \begin{matrix} COO \\ COO \end{matrix} > Ba = C_7H_{10}O_5Ba$$

ergiebt

C_7	= 84;	C	= 27,01 %
H_{10}	= 10;	H	= 3,21 %
O_5	= 80;	O	= 25,72 %
Ba	= 137;	Ba	= 44,06 %
	311;		100,00 %

2. Wie schon früher erwähnt wurde ein Teil des unreinen Esters direkt mit Bariumhydrat verseift, und so das Bariumsalz in einer einzigen Operation erhalten. 50 gr. Ester wurden mit 800 gr. Wasser und 60 gr. krystallisirtem Bariumhydrat in einem Kupferkessel am Rückflusskühler mehrere Tage lang gekocht. Das aethoxymethylbernsteinsaure Barium wurde nun in der Lösung von dem zu Boden Gefallenen abfiltrirt, zunächst darin gelöstes Bariumhydrat durch Einleiten von Kohlensäure gefällt, und hierauf die Reste noch immer unverseiften Esters mit Aether ausgeschüttelt. Die Reinigung des Bariumsalzes erfolgte nun in einer der früheren vollständig analogen Weise. Die Bariumbestimmung ergab:

In 0,3003 gr. der bei 100° getrockneten Substanz gefunden:

an $CO_3Ba = 0{,}1883$ gr.
$Ba = 43{,}65$ %

gegenüber 44,06% der Theorie.

Das Bariumsalz wurde nun behufs Darstellung der freien Säure in möglichst wenig Wasser gelöst, und nachdem der Bariumgehalt genau bekannt war, mit Schwefelsäure (Normalsäure) auf das Genaueste titrirt, um nicht durch einen Schwefelsäureüberschuss eine Abspaltung der Aethoxygruppe, also eine Rückbildung von Citraconsäure zu bewirken. Es wurde nun zur Trockene eingedampft,

mit Aether extrahirt, und nun mehrmals aus wasserfreiem Aether und schliesslich aus Wasser umkrystallisirt.

Die in vacuo getrocknete Aethoxymethylbernsteinsäure zeigte einen Schmelzpunkt von 72 °. Ihre Analyse ergab in:

I. 0,1495 gr. an
CO_2 = 0,2609 gr.; C = 47,7 %
H_2O = 0,0920 „ H = 6,8 %

II. In 0,1201 gr. an
CO_2 = 0,2085 gr.; C = 47,5 %
H_2O = 0,0702 „ H = 6,5 %

Die Formel dagegen verlangt:

für C_7	= 84;	C = 47,73 %
H_{12}	= 12;	H = 6,95 %
O_5	= 80;	O = 45,32 %
	176;	100,00 %

Die Aethoxymethylbernsteinsäure erhielt ich in kleinen gelblichweissen Krystallen, die in Alkohol, Aether und Wasser leicht, nach dem Trocknen jedoch schwerer löslich sind.

Was die Struktur der genannten Säure anbelangt, so wurde schon in der Einleitung erwähnt, dass sich dieselbe, mit Rücksicht auf die bisher nicht sichergestellte Struktur der Citraconsäure und ihrer Isomeren nicht bestimmen lässt, und selbst die genaue Kenntniss der letzteren noch immer die Bildung zweier Isomeren nämlich:

$CH_3 — CH.COOH$

OC_2H_5 CH.COOH und

$CH_3 — C(O.C_2H_5)COOH$

CH_2COOH zulässt.

Die Aethoxygruppe sitzt in der Säure ziemlich fest, und lässt sich durch blosses Erhitzen nicht abspalten, während die Hyderoxylgruppe der analog constituirten Citramalsäure schon beim Erhitzen sich mit einem Atom Wasserstoff als Wasser abscheidet:

$C_3H_5(OH)(COOH)_2 = C_3H_4(COOH)_2 + H_2O$

Die Aethoxybrenzweinsäure bleibt beim Erwärmen auf 180° unverändert, von da ab steigen bis gegen 200° Wasserbläschen auf. Wird das Erhitzen auf 200° mehrere Stunden lang fortgesetzt, bis das Gewicht constant bleibt, so erstarrt der Körper beim Erkalten nicht mehr, sondern behält Syrupconsistenz. Die Analyse ergab ein Resultat welches auf das Entstehen des Anhidrides:

$$C_3H_5(O.C_2H_5)(COOH)_2 = C_3H_5(OC_2H_5)\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}O + H_2O$$

schliessen lässt.

Die Analyse ergab:

In 0,1345 gr. an

CO_2 = 0,2597 gr.; C = 52,71 %

H_2O = 0,0823 „ H = 6,73 %

wogegen die Formel $C_7H_{10}O_4$ verlangt:

C_7	= 84;	C = 53,16 %
H_{10}	= 10;	H = 6,32 %
O_4	= 64;	O = 40,52 %
	158;	100,00 %

Das Anhydrid zieht an der Luft begierig Wasser an, und erstarrt in Folge der Bildung von Hydrat.

Das Silbersalz der Aethoxymethylbernsteinsäure wird am besten aus dem Bariumsalze derselben durch Fällen mit Silbernitrat dargestellt. Die freie Säure füllt Silbernitrat nicht. Das Salz ist in kaltem Wasser vollständig unlöslich, in heissem löst es sich kaum merklich. Es stellt kleine weisse Schüppchen dar, die sich am Lichte rasch schwärzen.

Die Analyse ergab:

I. In 0,2896 gr bei 100° getrockneter Substanz:

an CO_2 = 0,227 gr; C = 21,46 %

H_2O = 0,045 gr; H = 2,30 %

Ag = 0,1612 gr; Ag = 55,90 %

II. In 0,4104 gr. derselben

an CO_2 = 0,3250 gr; C = 21,60 %

H_2O = 0,0845 gr; H = 2,32 %

Ag = 0,2280 gr; Ag = 55,55 %

Die Formel $C_7H_{10}O_5Ag_2$ erfordert:

C_7	= 84;	C =	21,54 %
H_{10}	= 10;	H =	2,56 %
O_5	= 80;	O =	20,52 %
Ag_2	= 216;	Ag =	55,38 %
	390;		100,00 %

B. Anlagerung von Natriumäthylat an Mesaconsäureäthylester.

Da verschiedene Versuche, eine Anlagerung von Natriumäthylat an Mesaconsäureester, analog wie bei Citraconsäure unter Einwirkung von Wärme vorzunehmen, unter weitergreifender Zersetzung misslangen, wurde dieselbe in der Kälte durch allmähliges und vorsichtiges Zutröpfeln von Natriumäthylat zum Ester versucht.

70 gr. Mesaconsäureester wurden mit Natriumäthylat (2 gr. Na zu 50 gr. Alc.) gemischt, wobei Erwärmung vermieden, sich eine Gallerte wahrscheinlich:

$C_3H_4Na\ (O.C_2H_5)\ COO.C_2H_5$ ausschied.

Zu bemerken ist, dass sich bei manchen Anlagerungsversuchen diese Natriumverbindung nicht fest absetzte, sondern annalog wie bei Citraconsäure in alkoholischer Lösung blieb, für welche Erscheinung die Ursache aufzufinden mir nicht gelang.

Im ersten Falle wurde die Natriumverbindung rasch auf ein trockenes Filter gebracht, mit Aether gewaschen und hierauf getrocknet. Dieselbe rein zu erhalten ist mir nicht gelungen. Sie enthielt stets mehr Natrium als ihrer theoretischen Zusammensetzung zukam. Ebensowenig gelang Purdie die Reindarstellung des Anlagerungsproduktes an den Fumarsäureester. — Das Filtrat von der genannten Natriumverbindung wurde nunmehr mit der noch nötigen Menge Natriumäthylat ($5^1/_2$ gr Na) versetzt, und die ausgeschiedene Gallerte wie oben behandelt.

Schied sich in einem anderen Falle die Natriumverbindung nicht sogleich aus, so wurde sie aus dem

Reactionsgemische nach mehrtägigem Stehen, durch bedeutende Mengen Aether gefällt, und wie oben behandelt. Sie wurde nun in möglichst wenig Wasser gelöst, mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, wobei sich der Ester $C_3H_5(O.C_2H_5)(COOC_2H_5)_2$ als ein Oel abschied, welches in Aether aufgenommen, gewaschen und getrocknet wurde.

Während sich der Ester der Aethoxymethylbernsteinsäure, dargestellt aus Citraconsäure, wenigstens teilweise unzersetzt destilliren liess, und bei 237 ° rein überging, ist der hier erhaltene isomere Ester, wie aus Folgendem erhellt, nicht unzersetzt flüchtig. Bei der Destillation unter gewöhnlichem Drucke zersetzt er sich vollständig; wurde er hingegen in vacuo destillirt, so ging bei einer Temperatur von 215—20 ° (unter einem Drucke von 60 mm) ein hellgelbes Oel über, welches nach kurzer Zeit zu weissen Nadeln erstarrte. Dieselben von der Mutterlauge abgepresst, und in vacuo getrocknet, hatten einen Schmelzpunkt von 65 °, waren in Wasser ziemlich schwer löslich, und reagirten in wässriger Lösung stark sauer.

Die Analyse desselben ergab:

I. In 0,1312 gr in vacuo getrockneter Substanz gefunden:

an CO_2 = 0,2567 gr; C = 53,21 %
H_2O = 0,0732 „ H = 6,22 %

II. In 0,1638 gr derselben
an CO_2 = 0,1312 gr; C = 53,10 %
H_2O = 0,0931 „ H = 6,31 %

Dieser prozentischen Zusammensetzung entspricht die die Formel $C_7H_{10}O_4$. Berechnet wurden für dieselbe (Seite 15):

C = 53,16 % H = 6,32 %

Der Formel $C_7H_{10}O_4$ entsprechen zwei Körper, deren Bildung im vorliegenden Falle möglich wären, nämlich: $C_3H_4 < \begin{matrix} COO.C_2H_5 \\ COOH \end{matrix}$ der saure Aethylester der Mesaconsäure und $C_3H_5(O.C_2H_5) < \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} > O$ das Anhydrid der

Aethersäure, welche wir, zum Unterschiede von der aus Citraconsäure dargestellten als Isoaethoxymethylbernsteinsäure bezeichnen.

Der genannte Körper wurde noch auf andere Weise erhalten. Da sich nämlich der Isoaethoxymethylbernsteinsäureaethylester bei der Destillation nicht immer nach dieser Richtung hin zerlegt, sondern bei manchen Versuchen in Folge nicht constatirter Ursachen eine vollständige Zersetzung eintrat, erschien es vorteilhafter, denselben zu verseifen. Es wurde mit Natronlauge mehrere Stunden lang gekocht, hierauf das erhaltene Natriumsalz mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, und die freie Säure durch öfter wiederholtes Ausschütteln mit Aether extrahirt. Die Säure wurde nun der Destillation unterworfen, und ging unter Wasserabspaltung bei 220 ° (Druck 10 mm.) als ein gelbes zu Nadeln erstarrendes Oel über, welche Krystalle einen Schmelzpunkt von 65 ° halten. Daraus folgt, dass der durch Destillation erhaltene Körper, nicht der saure Mesaconsäureester, sondern das Isoaethoxymethylbernsteinsäureanhydrid ist. Zur weiteren Erbringung des Beweises wurde dasselbe mit Bariumhydrat in wässriger Lösung verseift. Die Analyse*) des erhaltenen Bariumsalzes stimmt zur Formel:

$$C_7H_{10}O_5Ba.$$

Die Entstehung des Anhydrides aus dem Ester, liesse sich darauf zurückführen, dass sich derselbe durch Spuren anwesenden Wassers allmählig verseift, und dann anhydrisirt.

Die freie Säure in krystallinischem Zustande zu erhalten gelang hier ebensowenig wie bei Itaconsäure; es bildet sich beim Lösen des Anhydrids in Wasser, und Verdunsten der Lösung ein Syrup, der nicht weiter zur Analyse geeignet war.

*) Die Analysen der Salze folgen erst bei denen aus dem Anlagerungsprodukte an Itaconsäure dargestellten, des übersichtlichen Vergleiches halber, nach.

C. Anlagerung von Natriumäthylat an Itaconsäureäthylester.

Es erübrigt nun noch das Studium der Einwirkung von Natriumäthylat auf den Ester der dritten Isomeren. Es wurden 30 gr. Itaconsäureester, erhalten aus dem Silbersalze durch Umsetzung mit Jodaethyl, in der Kälte vorsichtig mit Natriumäthylat (3,3 gr Na auf 30 gr Alk) versetzt, wobei die Reaktion in der, bei der Anlagerung an Mesaconsäureester stattgefundenen, vollkommen analoger Weise verläuft.

Es dürfte daher nicht nöthig sein, die hier vorgenommenen Operationen nochmals zu besprechen, da dieselben mit den bei Mesaconsäure angeführten vollständig identisch sind. Die hier erhaltene Gallerte zeigte ebenfalls keinen konstanten Natriumgehalt, es wurde aus derselben der Ester abgeschieden gereinigt und in vacuo fractionirt. Die Hauptmenge ging bei 217—220° (Druck 40—50 mm) über und bildeten sich in dem erhaltenen Oele sofort weisse Nadeln, welche von der Mutterlauge getrennt und abgepresst wurden. Dieselben in vacuo getrocknet, zeigten wie die aus Mesaconsäure erhaltenen, einen Schmelzp. = 65°, wie sie auch bei derselben Temperatur sieden. In gleichfalls analoger Weise wurde dasselbe Anhydrid erhalten, wenn man den Isoäthoxymethylbernsteinsäureäthylester verseift, und die erhaltene sprupartige Säure nach dem Trockenen im Vacuum für sich destillirt. (siehe Mesacons.)

Die Analyse der in vacuo getrockneten Substanz ergab:

1. In 0,1156 gr
   an CO_2 = 0,2246 gr; C = 52,91 %
   H_2O = 0,0676 gr; H = 6,59 %

Auch die von den Krystallen getrennte Mutterlauge ist das Anhydrid, was sich aus ihrer Zusammensetzung ergiebt:

II. In 0,1049 gr des Oeles gefunden:
   an CO_2 = 0,2053 gr; C = 53,36 %
   H_2O = 0,0594 gr; H = 6,20 %

III. In 0,2105 gr desselben

an CO_2 = 0,4134 gr; C = 53,53 %

H_2O = 0,1172 gr, H = 6,32 %

Berechnet für $C_7H_{10}O_4$

C = 53,16 %; H = 6,32 %

Um auch hier den Beweis zu erbringen, dass sich in der Tat ein Anhydrid gebildet habe, wurde dasselbe in Wasser gelöst und mit Bariumhydrat das Bariumsalz gefüllt, wie ja auch durch Destilation der Säure direkt das krystallinische Anhydrid vom F.P = 65° erhalten wurde.

Es wäre nunmehr der Beweis zu erbringen, dass die beiden aus Mesacon- und Itaconsäure erhaltenen Produkte in der Tat identisch sind, und nicht etwa bei der Destillation des Esters eine moleculare Umlagerung in ein und dasselbe Anhydrid stattgefunden habe. Da es nicht gelang, die freie Säure krystallinisch abzuscheiden, wurden zur Führung des Beweises sowol Salze direkt aus den Anhydriden, als auch aus den verseiften Estern dargestellt, und deren Identität augenscheinlich untereinander als auch nebeneinander festgestellt. Am besten eignen sich dazu die Bariumsalze, die sich wegen ihrer ausserordentlichen Schwerlöslichkeit leichter rein erhalten lassen.

Zunächst wurden die beiden aus Mesacon- und Itaconsäure erhaltenen bei 65° schmelzenden Anhydride in Wasser gelöst, und mit Bariumhydrat gefüllt, die Niederschläge rasch auf ein Filter gebracht, mit kaltem Wasser gewaschen und getrocknet. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren wurde in vacuo und sodann bei 110° getrocknet, und constatirt, dass keines der beiden Salze Krystallwasser enthielt. Beide stellen amorphe, in Wasser sehr schwer lösliche Körper dar, welche aus ihrer wässrigen Lösung durch Alcohol wieder amorph niedergeschlagen werden, beim freiwilligen Verdunsten der Lösung als gummiartige Masse zurückbleiben. Die Analyse des Isoäthoxymethylbernsteinsauren Bariums, dargestellt aus **Mesaconsäure**, ergab:

In 0,1613 gr der bei 110° getrockneten Substanz
an SO_4Ba = 0,1201 gr; Ba = 43,77 %
gegen 44,06 % der Theorie.

Das aus **Itaconsäure** erhaltene Salz ergab bei 110° getrocknet: In 0,2266 gr
an SO_4Ba = 0,1698 gr Ba = 44,05 %.

Nun wurden Bariumsalze beider Anlagerungsprodukte aus dem unfractionirten Ester, so wie derselbe durch Zersetzen der Natriumverbindung resultirte, dargestellt.

Die beiden Ester wurden mit Natriumhydrat verseift, neutralisirt und durch Chlorbarium gefällt; die Niederschläge wurden auf's Filter gebracht, mit etwas kaltem Wasser gewaschen und sonst wie oben behandelt.

Dieselben zeigen untereinander, sowie auch mit den aus den Anhydriden erhaltenen verglichen, dieselben Eigenschaften. Die Bariumbestimmung ergab in dem aus Mesaconsäure erhaltenen Salze (bei 100° getr.)

In 0,2430 gr an
SO_4Ba = 1802 gr; Ba = 43,61 %

Schliesslich wurden die Bariumsalze noch in der Weise erhalten, dass die Ester direkt mit Bariumhydrat verseift wurden. In die vom entstandenen Niederschlage abfiltrirte Lösung wurde Kohlensäure zur Füllung von überschüssigem Bariumhydrat eingeleitet, heiss filtrirt, den Niederschlag mit heissem Wasser gewaschen, um alles Bariumsalz in Lösung zu bringen. Das Filtrat wurde zur Trockene eingedampft, und der Rückstand mit dem zuerst erhaltenen Niederschlage wie im vorigen behandelt. Die Bariumbestimmungen in beiden ergaben:

In 0,3072 gr. Subst. (aus Mesacons.)
SO_4Ba = 0,2278 gr. Ba = 43,52 %

In 0,1892 gr Subst. (aus Itacons.)
SO_4Ba = 0,1421 gr; Ba = 44,16 %

Elementaranalyse eines auf die letzte Weise erhaltenen Bariumsalzes dargestellt aus Mesacons:

In 0,2082 gr bei über 100° getrocknet
an CO_2 = 0,1756 gr;
an CO_3Ba gebunden 0,0302 gr; } C = 26,82 %
an H_2O = 0,0547 gr H = 2,94 %

Berechnet für $C_7H_{10}O_5Ba$

C = 27,01 % H = 3,21 %

Damit glaube ich den Beweis für die Identität der beiden aus Mesacon- und Itaconsäure erhaltenen Anlagerungsprodukte erbracht zu haben.

Es wurden noch weiters die Kupfer- und Silbersalze der beiden identischen Aethoxysäuren dargestellt, welche in Wasser so gut wie unlöslich und vollständig amorph sind.

a. Salze des Mesaconsäureanlagerungsproduktes: Silbersalz. — Erhalten aus der Lösung der freien Säure (dargestellt durch Ausfällen des Bariumsalzes mit Schwefelsäure) durch neutralisiren mit Ammoniak und füllen mit Silbernitrat; der entstandene weisse Niederschlag mit viel heissem Wasser gewaschen. Die freie Säure füllt Silbernitrat nicht.

In 0,1591 gr der bei 100° getr. Subst. an Ag = 0,0885 gr; Ag = 55,63 % gegen 55,36 % der Theorie

Kupfersalz. — Erhalten wie das obige durch Füllen des Ammonsalzes mit Kupfersulfat und Waschen des entstandenen grünen Niederschlages mit heissem Wasser. Die Analyse ergab: In 0,1417 gr. bei 100° getrockneten Salzes:

an CO_2 = 0,1863 gr; C = 35,72 %
an H_2O = 0,0456 gr; H = 3,62 %
an CuO = 0,0486 gr; Cu = 27,02 %

Berechnet für $C_7H_{10}O_5Cu$

C_7 = 84;	C = 35,44 %
H_{10} = 10;	H = 4,22 %
O_5 = 80;	O = 33,76 %
Cu = 63	Cu = 26,58 %
= 237	= 100,00

b. Salze aus dem Itaconsäureanlagerungsprodukte:

Silbersalz. — Mit denselben Eigenschaften erhalten wie das aus Mesaconsäure.

In 0,3108 gr. bei 100° getrockneter Substanz:

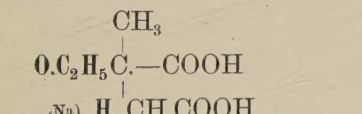
0,1730 gr Ag; Ag = 55,70 %

Kupfersalz: Erhalten wie oben:

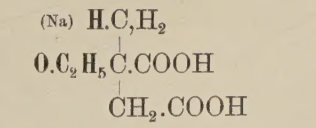
In 0,1937 gr bei 100° getrocknet gefunden an CuO = 0,0661 gr; Cu = 27,20 %.

Damit wären die beabsichtigten Untersuchungen beendet und folgt daraus, dass die drei Säureäther isomere Anlagerungsprodukte liefern und dass die aus Itacon- und Mesaconsäureäther erhaltenen miteinander identisch sind; letzterer Umstand könnte vielleicht auf die Vermutung führen, dass vielleicht der **Itacon**säure- in den **Mesacon**säureäther während der ersten Reaction übergegangen ist. Diese Annahme ist jedoch unstatthaft, da die Swartsche Abhandlung (Jahresbericht für Fortschritte d. Ch. 1873) ausführt, dass wol die Säuren sich in einander umlagern, nicht aber die Ester; dieselben sind sehr beständig, und findet bei ihnen wol Polymerisirung, nie aber moleculare Umlagerung statt.

Vielmehr lässt sich dieser Umstand auf einen der bereits in der Einleitung erwähnten Fälle zurückführen: Entweder kommt der Itacon- und Masaconsäure die gleiche Stukturformel zu, oder vollzieht sich die Anlagerung bei beiden entsprechend dem Schema:



für Mesaconsäure



für Itaconsäure

In diesem letzten Falle wären die Natriumverbindungen beider verschieden, da bei der einen Natrium-

verbindung das Natrium mit der Carboxylgruppe zugleich an CH gebunden, bei der anderen jedoch an CH_2 wäre. Eine Verschiedenheit zu constatiren scheiterte schon an dem Umstande, dass es nicht gelang, die Natriumverbindungen rein abzuscheiden.